

学校编码: 10384
学号: 20520061151972

分类号____密级____
UDC____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**Co/Al₂O₃ 催化剂促进的不饱和脂肪酸酯中的
双键过氧化反应**

**Peroxidization of Unsaturated Fatty Acid Ester Promoted by
Co/Al₂O₃ Catalyst**

李 永 燕

指导教师姓名: 杨乐夫副教授
专 业 名 称: 物 理 化 学
论文提交日期: 2009 年 8 月
论文答辩时间: 2009 年 9 月
学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2009 年 9 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III

第一章 前言

1.1 油脂的综合利用简介	1
1.1.1 油脂的组成和性质.....	1
1.1.2 废弃油脂的来源和危害.....	5
1.1.3 油脂及废油脂的应用.....	5
1.2 皮革加脂剂的研究现状	9
1.2.1 皮革加脂剂的作用.....	9
1.2.2 国内外皮革加脂剂的发展现状.....	11
1.2.3 皮革加脂剂的发展趋势.....	12
1.2.4 皮革加脂剂的亚硫酸化技术发展.....	12
1.3 油脂氧化机理的研究现状	14
1.3.1 油脂氧化的早期观点.....	14
1.3.2 高碘值氧化论.....	15
1.3.3 氧化—聚合观点.....	16
1.3.4 油脂自动氧化理论.....	16
1.3.5 α -CH ₂ 氧化观点	16
1.4 油脂氧化常用催化剂	17
1.5 本课题的研究思想	18
1.5.1 工艺设计思路.....	18
1.5.2 催化剂设计.....	19
1.5.3 工艺前景.....	20

参考文献.....	20
-----------	----

第二章 实验部分

2.1 原料与试剂	27
2.2 催化剂的制备	28
2.2.1 酯交换步骤催化剂的制备.....	28
2.2.2 氧化反应催化剂 Co-SBA-15 和 Co-Si 的制备	28
2.2.3 氧化反应催化剂 Co-Al 的制备.....	29
2.3 活性评价体系	29
2.3.1 酯交换步骤活性评价.....	29
2.3.2 氧化反应活性评价.....	30
2.4 产物分析	30
2.4.1 酯交换产物分析.....	30
2.4.2 氧化反应产物分析.....	31
2.5 催化剂的表征手段	31
2.5.1 X 射线粉末衍射(XRD)	31
2.5.2 X 射线光电电子能谱(XPS)	32
2.5.3 热重分析(TG-DTA)	32
2.5.4 透射电镜(TEM)	32
2.5.5 H ₂ 程序升温还原(H ₂ -TPR)	32
2.5.6 CO 程序升温还原(CO-TPR)	32
2.5.7 O ₂ 程序升温脱附(O ₂ -TPD).....	32
参考文献.....	33

第三章 负载型 Co 催化剂的催化过氧化性能评价

3.1 酯交换反应性能研究	34
3.1.1 催化剂的选择.....	34
3.1.2 工艺参数的确定.....	35

3.1.3 产物后处理.....	36
3.2 催化过氧化反应性能评价	36
3.2.1 催化剂的选择.....	37
3.2.2 不同负载量的催化剂的催化性能.....	38
3.2.3 氧化反应温度对体系的影响.....	39
3.2.4 反应时间对体系的影响.....	40
3.2.5 催化剂用量对反应活性的影响.....	41
3.2.6 空气流速及通气方式对体系的影响.....	42
3.2.7 酯交换程度对反应体系的影响.....	43
3.2.8 催化剂的重复使用性.....	44
3.3 亚硫酸化反应性能	45
3.3.1 实验条件.....	45
3.3.2 反应条件的影响.....	45
3.3.3 产品性能测试.....	46
参考文献.....	46

第四章 Co/Al₂O₃ 催化剂的晶相、价态及氧化还原特性表征

4.1 XRD 表征	48
4.2 电镜(TEM)表征	50
4.3 XPS 表征.....	51
4.4 TG-DTA 表征.....	54
4.5 H ₂ -TPR 表征.....	58
4.6 CO-TPR 表征.....	61
4.7 O ₂ -TPD 表征.....	62
4.8 催化剂的表面形态及作用历程	64
参考文献.....	66

第五章 结论

5.1 钴基催化剂的性能研究	68
5.2 氧化反应工艺的改进	68
5.3 催化剂的作用原理	69
5.4 本课题的展望	69
硕士期间发表论文及专利	67
致 谢	71

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
----------------------------------	---

Abstract in English	III
----------------------------------	-----

Chapter 1 General Introduction

1.1 Briefing of oil comprehensive utilization	1
1.1.1 Constituent and characteristics of oil	1
1.1.2 Source and harm of waste oil	5
1.1.3 Application of oil and waste oil	5
1.2 Status quo of research at leather fatliquor	9
1.2.1 Function of leather fatliquor	9
1.2.2 Investigations on leather fatliquor in home and abroad	11
1.2.3 Evolution of leather fatliquor products	12
1.2.4 Development of sulphitation technology	12
1.3 Retrospect of hypothesis on oil oxidation mechanism	14
1.3.1 Early opinions of oil oxidation	14
1.3.2 Theory of high-iodine oil oxidation	15
1.3.3 Ideas of oxidation—polymerization	15
1.3.4 Theory of oil automatic oxidation	16
1.3.5 Ideas of α -CH ₂ oxidation	16
1.4 Traditional catalysts of oil oxidation	17
1.5 Overall design of this study	18
1.5.1 Improvement on peroxidation procedure	18
1.5.2 Design of catalysts	19
1.5.3 Perspective of manufacturing of leather fatliquor	20

References	20
-------------------------	-----------

CHAPTER 2 Experiments

2.1 Materials and Reagents	27
2.2 Preparation of catalysts.....	28
2.2.1 Preparation of transesterification catalysts	28
2.2.2 Preparation of Co-SBA-15 and Co-Si.....	28
2.2.3 Preparation of Co-Al.....	29
2.3 Evaluation of catalytic properties.....	29
2.3.1 Evaluation of transesterification	29
2.3.2 Evaluation of peroxidation.....	30
2.4 Analysis of product	30
2.4.1 Analysis of transesterification product	30
2.4.2 Analysis of peroxidation.....	31
2.5 Characterizations of catalysts.....	31
2.5.1 XRD	31
2.5.2 XPS	32
2.5.3 TG-DTA.....	32
2.5.4 TEM	32
2.5.5 H ₂ -TPR.....	32
2.5.6 CO-TPR	32
2.5.7 O ₂ -TPD	32
References	33

CHAPTER 3 Evaluation of Catalytic Peroxidation Performance of Co/Al₂O₃

3.1 Properties research of transesterification.....	34
3.1.1 Selection of catalysts.....	34

3.1.2 Optimization of operating parameters	35
3.1.3 Post treatment of product.....	36
3.2 Properties research of peroxidation	37
3.2.1 Selection of catalysts.....	37
3.2.2 Performance of different loading catalysts	38
3.2.3 Effect of reaction temperature	39
3.2.4 Effect of reaction time	40
3.2.5 Effect of catalyst weight	41
3.2.6 Effect of aerating velocity and style	42
3.2.7 Effect of transesterification degree	43
3.2.8 Reusability of catalysts	44
3.3 Reaction of sulphitation.....	45
3.3.1 Condition of experiment	45
3.3.2 Effect of experimental parameters.....	45
3.3.3 Performance tests of product	46
References	46

CHAPTER 4 Characterization about crystallographic phase、valent state and redox features of Co/Al₂O₃

4.1 XRD characterization	48
4.2 TEM characterization.....	50
4.3 XPS characterization	51
4.4 TG-DTA characterization	54
4.5 H₂-TPR characterization.....	58
4.6 CO-TPR characterization	61
4.7 O₂-TPD characterization.....	62
4.8 Surface morphology and mechanism of catalysts	64
References	66

CHAPTER 5 Conclusion

5.1 Peroxidation Performance of catalysts	68
5.2 Improvement of peroxidation technology	68
5.3 Conjecture about catalytic mechanism	69
5.4 Outlook of this subject.....	69
 Publications and patents	 70
Acknowledgement	71

摘 要

随着科学技术的不断发展,人们已逐渐认识到目前存在于地球上可供人类使用的石油资源是有限的,油脂及副产品的综合利用已成为越来越重要的课题。本文采用多相催化氧化体系来代替传统均相氧化工艺,制备负载型固体催化剂 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 促进不饱和脂肪酸酯中双键的过氧化反应,并对该体系催化剂的氧化还原特性及表面价态变化进行了深入研究。

优质皮革加脂剂对皮革的增值有着举足轻重的作用,为了不使“中国制造”成为劣等产品的代名词,就应该在关键步骤上下工夫。本文整个工艺过程采用三步法:(1)部分酯交换反应:对大豆油进行酯交换改性,适当降低大豆油分子量,将甘油三酯部分转变为甘油二酯、甘油单酯;(2)过氧化反应:将酯交换产物在催化剂作用下与空气反应生成过氧基团,并带来油脂结构和构型的变化,使亚硫酸化反应易于进行;(3)亚硫酸化反应:在油脂分子上引入磺酸基,使油脂具有自乳化性能和良好的加脂性能。

在不饱和油脂过氧化反应工艺改进上详细考察了反应温度、反应时间、催化剂用量、空气流速、催化剂负载量、酯交换程度等多种因素的影响,最终得出最佳工艺参数组合。

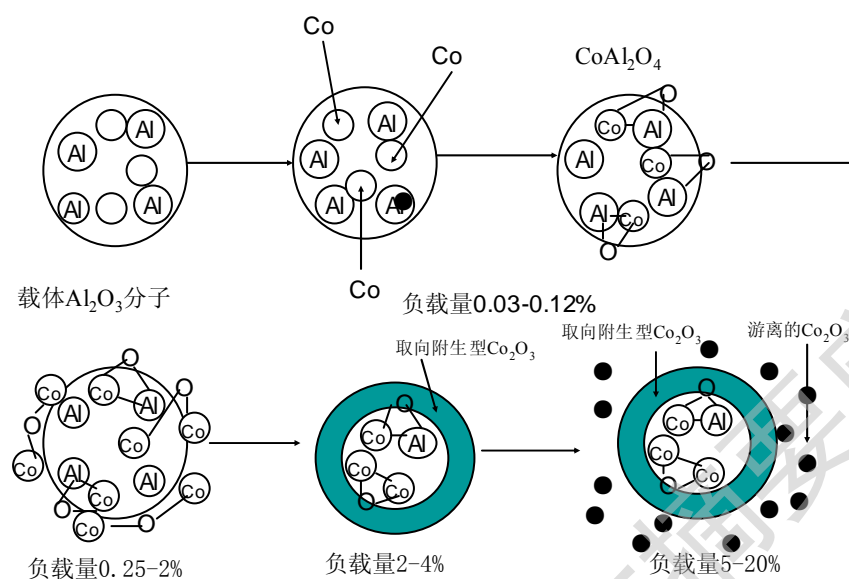
结合 XRD、XPS、TG-DTA、TEM、 H_2 -TPR、CO-TPR、 O_2 -TPD 等分析手段,考察了不同负载量的 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂的晶型、表面价态及氧化还原特性及与反应活性之间的关系,揭示了催化剂的作用机理及表面活性物种。

本文主要结果归纳如下:

(1)不饱和脂肪酸酯过氧化反应的工艺优化条件为:反应温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 5 h ,催化剂用量 8% (占油重),空气流速 10 ml/s ,酯交换程度 60% ,催化剂负载量 3% 。

(2)催化剂活性与负载量呈折线型关系:三个负载量分别为 20% 、 3% 、 0.25% 对应三个活性高点,我们选择 3% 负载量的催化剂为最佳催化体系。催化剂可以重复使用 5 次。

(3)不同负载量的 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂的表面价态、晶型的变化用下图表示:



本论文所研究的 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂对不饱和油脂的过氧化反应具有较高的活性，载体表面的活性物种呈现多种形态：低负载量时表面以 CoAl_2O_4 为主，中负载量时以载体控制的 Co^{2+} 、 Co^{3+} 的混合状态存在，高负载量时以晶相 Co_2O_3 为活性位。

将不饱和油脂的过氧化反应应用于工业上制备皮革加脂剂，采用三步法进行油脂的氧化亚硫酸化改性，对两步反应的催化体系进行多相化改造，简化了工艺，降低了操作成本，无三废排放，提高了生产过程的经济适用性，是一种绿色化工工艺。

关键词： 过氧化；负载型 Co 催化剂；皮革加脂剂；取向附生型

Abstract

The high-quality leather fatliquor has a pivotal position to the leather increment. Simultaneously, the comprehensive utilization of fat and by-product has become a more and more important topic. This dissertation focuses on the heterogeneous oxidation system, instead of the traditional homogeneous oxidation process. In this study, supported catalysts $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with solid status have been prepared with the intent to promote peroxidization of double bond in unsaturated fatty acid ester. The superficial valent state and the redox properties of catalysts have been characterized

The manufacturing procedure of fur fatliquor included three steps: (1) Partial Transesterification: this process modified the soybean oil, reduced its molecular weight and transformed the triglyceride partly into the diglyceride and monoglyceride. (2) Peroxidization: the transesterification product reacted with air to form peroxide group which changed the fat structure, and as a result accelerated the sulphitation reaction in progress easily. (3) Sulfitation reaction: sulfo group was introduced into the fat molecular to optimize self-emulsifying and good stuffing properties.

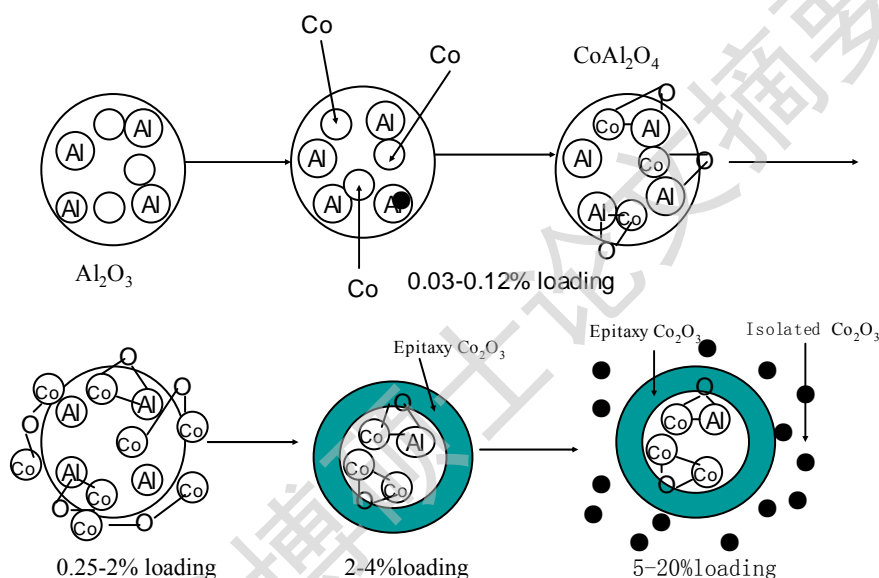
In peroxidation process, we studied the influence of reaction time, reaction temperature, amount of catalyst used, velocity of air and degree of transesterification, and found that the optimum technological parameter combination was: 5h, 80°C , 8% (occupy oil weight), 10ml/s, 60%, 3%.

With XRD, XPS, TG-DTA, TEM, H_2 -TPR, CO-TPR, O_2 -TPD and other analytical methods, we investigated crystallographic phase, superficial valent state and redox features of catalyst $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, explored the relation between these characteristics and reaction activity, and revealed the mechanism of the catalytic process and surface active species on the catalyst.

We can draw a curve between catalyst activity and loading content. There were three active high spots at the loadings 20%, 3% and 0.25%. A catalyst with cobalt content of 3% was chosen as the optimal system. This catalyst may be used for at

lest 5 times repeatedly.

As shown below, the superficial valent state and the crystallographic phase change with the $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ loading content. We can see CoAl_2O_4 primarily exists at low loading; when cobalt content increased, $\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$ mixed states controlled by supporters became the domain species; when the loading was high, crystallographic phase Co_2O_3 was the active site.



The peroxidization of unsaturated fatty acid ester could be applied in the manufacture of leather fatliquor. The traditional two steps to carry on the modification of the oxi-sulfitation reaction was changed into three steps catalyzed system. It simplifies technical process, reduces the production cost, decreases waste discharge and enhances the economical serviceability of the production process. It is one kind of green chemical industry craft.

Key words: Peroxidization; Supported cobalt catalyst; Fur fatliquor; Epitaxy

第一章 前言

随着资源的日趋枯竭,人们已逐渐认识到目前存在于地球上可供人类使用的石油资源是有限的,可再生资源的综合利用已成为越来越重要的课题。由可再生的天然动植物油脂及废弃油脂生产皮革加脂剂,有很大的工业应用价值和环保价值;优质皮革加脂剂对皮革的增值有着举足轻重的作用,我国的皮革制品出口比例很大,为了不使“中国制造”成为劣等产品的代名词,就应该在关键步骤上下工夫,改进加脂剂品质就成为提升皮革行业终端消费品档次的重要环节。另外,随着“节能减排”逐渐成为推进产业升级的基调,传统均相油脂氧化工艺在生产皮革加脂剂过程中所不可避免的原料浪费,品质下降和高排放等缺点成为其推广应用的主要障碍。本文旨在探求一种性能优异的催化剂应用于不饱和脂肪酸碳链双键的过氧化反应,并通过对原工艺进行多相化改造,以有效克服上述困难。

1.1 油脂的综合利用简介

1.1.1 油脂的组成和性质

油脂对人类的生理活动是必不可少的。纯净的油脂呈现无色、无味、无臭的状态,许多天然油脂因为含有某些脂溶性色素和杂质,呈现一定的颜色或具有某种气味。油脂包括油和脂肪,它们都是高级脂肪酸甘油酯。一般把常温下是液体的称作油,而把常温下是固体的称作脂肪。油脂比水轻,油的相对密度在 $0.9 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$ 之间。脂肪的相对密度比油小,在 0.86 g/cm^3 左右。油脂是油料在成熟过程中由糖转化而形成的一种复杂的混合物,是油籽中主要的化学成分^[1]。油脂的主要成分是各种高级脂肪酸的甘油酯,其中的脂肪酸可以是饱和的,也可以是不饱和的。油脂中的碳链含碳碳双键时,主要是低沸点的植物油;油脂中的碳链为碳碳单键时,主要是高沸点的动物脂肪^[2]。组成脂肪酸甘油酯的脂肪酸大多数是含偶数碳原子的直链脂肪酸,只有少数含奇数碳原子或带有支链和取代基^[1]。

油脂是极性很小的化合物,难溶于水,但易溶于有机溶剂乙醇、乙醚、石油

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库